

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-171774

(43)Date of publication of application : 20.06.2003

(51)Int.Cl.

G23C 22/07

G23C 22/83

(21)Application number : 2002-282519

(71)Applicant : SUZUKI MOTOR CORP

(22)Date of filing : 27.09.2002

(72)Inventor : MURAKAMI HARUHIKO

TAMAMAKI HIROAKI

KATO NAOHIRO

KAWAI MAKOTO

(30)Priority

Priority number : 2001298931

Priority date : 28.09.2001

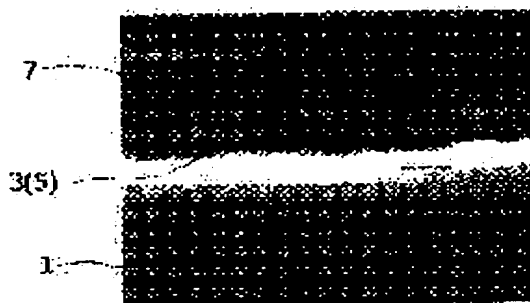
Priority country : JP

(54) ALUMINUM BASE MATERIAL, AND SURFACE TREATMENT METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aluminum base material in which natural oxidation films and segregated matters such as silicon preventing the formation of a chromate film or an anodic oxidation film are removed, and to provide a surface treatment method therefor.

SOLUTION: In the surface treatment method, the surface 3 of the material 1 to be treated containing aluminum is brought into contact with a surface treatment solution which contains 300 to 1,200 g/l phosphoric acid, and of which the temperature is 20 to 60° C, so that oxidized films and segregated matters on the surface 3 are removed to form ruggedness 5, and further, a phosphate film is formed on the surface 3. The aluminum base material is produced by the same method.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The surface treatment approach of the aluminum base material characterized by forming a phosphoric acid system coat in said front face while removing the oxide film and segregation object of this front face and forming irregularity in a front face by contacting the surface treatment liquid containing the acid which does not getl. 300-1200g /on the front face of the processed material containing aluminum.

[Claim 2] The surface treatment approach of the aluminum base material characterized by controlling the dissolution of metals other than said aluminum while removing the oxide film and segregation object of this front face and forming irregularity in a front face by contacting the surface treatment liquid containing the acid which does not get 600 to 1200 g/l on the front face of the processed material containing metals other than aluminum and aluminum, and forming a phosphoric acid system coat in said front face.

[Claim 3] The surface treatment approach of an aluminum base material according to claim 1 or 2 that said surface treatment liquid is characterized by including the hydrogen peroxide of further 1 - 100 g/l.

[Claim 4] The surface treatment approach of the aluminum base material according to claim 1 to 3 characterized by forming a chromate film in the front face of said phosphoric acid anodic oxide coating by performing chromate treatment to said processed material after forming said phosphoric acid system coat.

[Claim 5] The surface treatment approach of an aluminum base material according to claim 1 to 4 that said processed material is characterized by being either an aluminum member, an aluminum alloy member, an aluminum casting member or an aluminum die-casting member.

[Claim 6] The aluminum base material characterized by having the body of a processed material containing aluminum, the phosphoric acid system coat formed in the front face of this body of a processed material, and the chromate film formed in the front face of this phosphoric acid system coat.

[Claim 7] It is the aluminum base material according to claim 6 characterized by having formed said phosphoric acid system coat by the approach indicated by either of said claims 1-3, and forming said chromate film by the approach indicated by said claim 4.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the aluminum member using the surface treatment liquid containing phosphoric acid, or aluminum alloy member (henceforth aluminum member etc.) surface treatment. Furthermore, in detail, in order to raise corrosion resistance, such as an aluminum member, more, it is related with the pretreatment approach of performing surface treatment with phosphoric acid system processing liquid before chromate treatment or anodizing.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since aluminum is an ingredient with comparatively low corrosion resistance that it is easy to generate the white rust etc., in order to raise corrosion resistance, it needs to perform surface treatment. Generally as surface treatment of this aluminum, anodizing and chromate treatment are performed.

[0003] Among these, although anodizing is excellent in corrosion resistance, it has the demerit in which cost is high. On the other hand, although cost of chromate treatment is cheap and it is fit for mass production method, there is a problem of corrosion resistance not being stabilized a little. Therefore, in the case of aluminum, after performing chromate treatment and usually forming the chromic acid oxidation coatings whose thickness is 0.1 micrometers on the surface of a processed material, it has painted on the front face.

[0004] Moreover, alodine processing which is a kind of chromate treatment is performed to the aluminum alloy components with which high corrosion resistance is searched for from the former, for example, the outboard motor paint components made from aluminum die casting. This alodine processing is processing using the aqueous acids of pH 1.8-3.8 which contained the chromic acid and the fluoride in the principal component.

[0005] As for aluminum, segregation objects, such as a natural oxidation coat and silicon, are usually easy to be formed in the front face. For example, when casting aluminum, in order that an aluminum molten metal may be cooled in a mold at the time of casting and Cu(s), Fe(s) and Zn other than aluminum, and nickel component may segregate on a front face, corrosion resistance poses a problem with paint film adhesion. Especially die-casting components have high component content other than aluminum, and since the cooling rate is high, a segregation tends to happen. Therefore, if a natural oxidation coat and segregation objects (silicon etc.) are shown in the front face of aluminum die casting, since it will be hard to form a chromate film and an anodic oxide film, there is a possibility that the corrosion resistance of an aluminum cast and aluminum die-casting paint components may not be stabilized.

[0006] Although the mechanical approaches and electrolytic polishing, such as belt polishing, barrel finishing, and blasting, were performed as this corrosion resistance countermeasure, application was difficult to these part shapes and sheet metal electrically unsuitable [the mechanical approach] for large quantity processing, and complicated. Although there was the chemical approach applicable to a complicated part shape and sheet metal on the other hand which used the drug solution, generally aluminum expansion material with few segregations was used as the processed material, and adhesion is mainly improved.

[0007] Then, in order to remove the natural oxidation coat and segregation object of an aluminum member or an aluminum alloy member front face, the drug solution which added the hydrogen peroxide of an oxidizer etc. to what contained a kind or some kinds for acids, such as phosphoric acid, a sulfuric acid, and a nitric acid, is used. The technique which has applied the processing liquid containing phosphoric acid and hydrogen peroxide solution to the dissolution of aluminum is indicated by JP,52-86937,A and JP,7-122152,B. However, the technique which forms a compound coat in front faces, such as an aluminum member, is not indicated by these official reports. Furthermore, with aluminum die casting to which surface control is carried out, by the approach which iron material may be cast and carries out surface control with such phosphoric acid and a hydrogen-peroxide solution, iron material dissolved with processing liquid and the problem that processing liquid was consumed vainly had arisen. On the other hand, while the iron ion which melted into processing liquid was left, it turned out that the hydrogen peroxide in processing liquid is consumed like a copper ion.

[0008]

[Patent reference 1] JP,52-86937,A (the 3rd page right column upper case)

[Patent reference 2] JP,7-122152,B (claim 1 - claim 3)

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the aluminum base material which makes easy to form a chromate film or an anodic oxide film, and raises original corrosion resistance, such as a chromate film, and its surface treatment approach by solving said technical problem and removing segregation objects which bar generation of a chromate film or an anodic oxide film, such as a natural oxidation coat and silicon, using the processing liquid containing phosphoric acid. Furthermore, this invention solves said technical problem, and it aims at offering the aluminum base material which makes easy to form a chromate film or an anodic oxide film, and raises original corrosion resistance, such as a chromate film, and its surface treatment approach while it removes segregation objects, such as a natural oxidation coat and silicon, without wasting processing liquid vainly to the surface treatment of the aluminum containing iron material so that it may see on aluminum die casting components mostly.

[0010]

[Means for Solving the Problem] It is the approach of forming a phosphoric acid system coat in said front face while it removes the oxide film and segregation object of this front face and forms irregularity in a front face by contacting the surface treatment liquid containing the acid which does not get 300 to 1200 g/l on the front face of the processed material containing aluminum, in order that the surface treatment approach of the aluminum base material concerning this invention may attain said object. Moreover, the surface treatment approach of the aluminum base material concerning this invention is the approach of controlling the dissolution of metals other than said aluminum, while removing the oxide film and segregation object of this front face and forming irregularity in a front face, and forming a phosphoric acid system coat in said front face by contacting the surface treatment liquid containing the acid which does not get 600 to 1200 g/l on the front face of the processed material containing metals other than aluminum and aluminum, in order to attain said object. A dissolution (etching) rate increases aluminum with the increment in phosphoric acid concentration and hydrogen-peroxide concentration. Especially, the effect to the dissolution rate of phosphoric acid concentration can dissolve aluminum efficiently according to a high thing in the range where phosphoric acid concentration is high. Although iron is also in the inclination which a dissolution rate increases with the increment in phosphoric acid concentration and hydrogen-peroxide concentration, in a high concentration field, the amount of dissolutions decreases rapidly. In the high concentration range of this phosphoric acid, the dissolution rate of aluminum becomes high much more to iron. Iron penetration decreases and unnecessary processing liquid consumption is held down. Thus, the density range with the high dissolution rate of aluminum was specified, moreover it asked for processing liquid concentration with an iron low dissolution rate, and the problem solving was planned by considering as the processing liquid concentration which aluminum dissolves preferentially to iron. Moreover, in one mode of the surface treatment approach of the aluminum base material concerning this invention, what contains the hydrogen peroxide of 1 - 100 g/l further may be used as said

surface treatment liquid.

[0011] With the surface-preparation technique indicated by JP,52-86937,A mentioned above and JP,7-122152,B, although the aluminum member is etched using phosphoric acid and a hydrogen-peroxide solution, since drug solution concentration is comparatively low, any example needs to set up processing temperature highly. However, with casting components, such as aluminum die casting, when processing temperature is made high, there is a problem that corrosion resistance is not stabilized that it is hard to remove a segregation object to homogeneity. Moreover, when whenever [processing solution temperature] is high, there is a problem that consumption of the hydrogen peroxide which is not contributed to metal etching by the heat, dissolved metal ion, etc. increases. Therefore, moreover, the natural oxidation coat and segregation object on the front face of a processed material are removable [to homogeneity] by the short time amount of for 1 - 5 minutes according to this invention by setting up processing liquid concentration comparatively highly with low temperature. Moreover, in order to perform processing of this invention at low temperature, it is hard to cause degradation of processing liquid, the materials cost of a facility also becomes cheap, and it is effective in becoming easy to carry out line management. Moreover, although especially the temperature of said surface treatment liquid is not limited, it can be processed, for example in 20-60 degrees C. In addition, into said surface treatment liquid, it may be made to carry out optimum dose addition of an additive, for example, a surfactant, a sulfuric acid, a hydrochloric acid, the fluoric acid, etc. if needed.

[0012] Moreover, another mode of the surface treatment approach of the aluminum base material concerning this invention is the approach of forming a chromate film in the front face of said phosphoric acid anodic oxide coating by performing chromate treatment to said processed material, after forming said phosphoric acid anodic oxide coating.

[0013] When a chromate film is formed on the processed material front face where the natural oxidation coat which bars generation of a chromate film, and segregation objects (silicon etc.) exist, After forming the acid system coat which removes the natural oxidation coat and segregation objects on the front face of a processed material (silicon etc.), and does not shine, by forming a chromate film on this phosphoric acid system coat If the case where the compound coat which consists of these phosphoric acid system coats and chromate films is formed in a processed material front face is compared, a big difference will appear about corrosion resistance. Therefore, corrosion resistance can be raised more nearly substantially than before by making a phosphoric acid system coat and a chromate film form in a processed material front face complexly. In addition, it may be made to perform anodizing instead of said chromate treatment. Since an anodic oxide film is formed on a phosphoric acid system coat also in this case, corrosion resistance can be raised more nearly substantially than before by making a phosphoric acid system coat and an anodic oxide film form complexly.

[0014] Furthermore, still more nearly another mode of the surface treatment approach of the aluminum base material concerning this invention is the approach said processed material is either an aluminum member, an aluminum alloy member, an aluminum casting member or an aluminum die-casting member. As a processed material, the metal containing an aluminum component can be used widely. For example, it can process also to processed materials, such as an aluminum alloy member containing metals, such as a pure aluminium member, and iron, zinc, manganese, and an aluminum die-casting member (ADCs 10-12). Moreover, it can use suitable also for the aluminum cast components which contain Cu which is one of the components which do the effect most harmful to corrosion in many cases.

[0015] And the aluminum base material concerning this invention is equipped with the body of a processed material containing aluminum, the phosphoric acid anodic oxide coating formed in the front face of this body of a processed material, and the chromate film formed in the front face of this phosphoric acid anodic oxide coating. By making a phosphoric acid system coat and a chromate film form in a processed material front face complexly, the corrosion resistance of an aluminum base material can be raised more nearly substantially than before. Furthermore, under coats and finishing coat, such as a primer layer, may be suitably formed on said chromate film. Moreover, instead of said chromate film, an anodic oxide film may be formed and an under coat and finishing coat may be suitably formed from on this anodic oxide film. And said phosphoric

acid anodic oxide coating can be formed by the art (how to contact the surface treatment liquid containing the acid which does not get 300 to 1200 g/l on the front face of the processed material containing aluminum) mentioned above. Moreover, it can form by the above-mentioned approach also about a chromate film.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Below, the surface treatment approach of the aluminum base material concerning the gestalt of operation of the 1st of this invention is explained at a detail. In addition, although the art which makes a chromate film form in the front face of this phosphoric acid system coat is explained after making the front face of an aluminum die-casting member generate a phosphoric acid system coat as a gestalt of 1 operation of the surface treatment approach below, this application is not limited to this.

[0017] "Outline which is a surface treatment process" First, after contacting the phosphoric acid system processing liquid containing phosphoric acid on the front face of the processed material containing an aluminum component, it is dried if needed. The approach of this contact may make a processed material immersed into surface treatment liquid, and may spray surface treatment liquid on a processed material by a spray etc.

[0018] If surface preparation using this phosphoric acid system processing liquid is performed, since the irregularity (irregularity of submicron order) of moderate magnitude will be formed on the surface of a processed material and the adhesion of paint will improve according to an anchor effect, the corrosion resistance of a paint article improves. Moreover, since a phosphoric acid system coat is formed in a processed material front face while removing the oxide film and segregation object which were formed in the processed material front face, if phosphoric acid system processing liquid is contacted, a front face is activated and a chromate film and an anodic oxide film become easy to adhere. In addition, the irregularity on the front face of a processed material is submicron order, and it is desirable not to become a failure at formation of a chromate film.

[0019] Subsequently, chromate treatment and anodizing are performed from on said phosphoric acid system coat, and a chromate film or an anodic oxide film is formed. Furthermore, if needed, the primer layer which is an under coat can be formed from on this chromate film, or finishing coat can be formed from on this primer layer. In addition, the range of the desirable thickness of a chromate film is 0.1–10 micrometers, and the range of the desirable thickness of an anodic oxide film is 1–50 micrometers.

[0020] [Processing conditions] The processing conditions which contact said phosphoric acid system processing liquid to a processed material are explained briefly. Phosphoric acid system processing liquid has the presentation containing the acid which does not get 300 to 1200 g/l, and whenever [processing solution temperature] is 20–60 degrees C, and is contacted to a processed material with means, such as time amount for 1 – 150 minutes, and immersion.

[0021] Said phosphoric acid concentration is 400 – 800 g/l preferably, and may add the hydrogen peroxide of 1 – 100 g/l if needed. This hydrogen-peroxide concentration is 20 – 50 g/l preferably. Moreover, whenever [processing solution temperature] is 20–60 degrees C preferably, and is 25–50 degrees C still more preferably. Furthermore, the processing time is for 1 – 5 minutes preferably. In addition, it has been a failure that the hydrogen peroxide of the amount of consumption of a hydrogen peroxide is large in order are unstable and to perform metal finishing continuously to heat metallurgy group ion 40 degrees C or more. Therefore, processing temperature is made into 25–40 degrees C when a hydrogen peroxide is included in surface treatment liquid.

[0022] The phosphoric acid system coat which has corrosion resistance can be made to generate in the preceding paragraph story which performs chromate treatment and anodizing by contacting metals, such as iron, zinc, and manganese, and phosphoric acid system processing liquid which deposit on the surface of a processed material, as the [phosphoric acid system coat] above-mentioned was carried out. This phosphoric acid system coat consists of iron phosphate, phosphoric acid zinc, phosphoric acid manganese, etc., and the thickness of a phosphoric acid system coat is 0.05–10 micrometers, and is 0.1–5 micrometers preferably.

[0023] If surface treatment is performed for the surface treatment liquid which added [surface

treatment liquid] phosphoric acid to 300 – 1200 g/l and a large quantity in comparatively low temperature, for example, room temperature extent, amount of etching for corrosion-resistant improvement with adjustment time amount sufficient in 1 – 5 minutes and a short time is securable. Moreover, when a hydrogen peroxide was included in surface treatment liquid, it found out that consumption of this hydrogen peroxide could also be controlled. At this time, if there is 1 – 100 g/l of concentration of a hydrogen peroxide, it can secure sufficient amount of etching. However, since natural consumption of a hydrogen peroxide can be controlled, in order to reduce the count of a supplement of a hydrogen peroxide, it is desirable to make a hydrogen peroxide into 30 – 80 g/l into a drug solution.

[0024] Below, this invention is concretely explained through an example.

Surface treatment was performed, when the purification phosphoric acid of [examples 1–4] marketing and a hydrogen peroxide prepared the surface control liquid contained, respectively as shown in a table 1, considered as 20–33 degrees C and carried out the spray of immersion or the adjustment liquid for the aluminum die-casting components for outboard motors (construction material ADC 12) to adjustment liquid for 3 – 5 minutes.

[0025]

[A table 1]

実施例	りん酸 g/L	過酸化水素 g/L	調整液温度 (°C)	時 間 (min)	調整方法	耐食性試験
1	600	35	25	3	浸漬	SST
2	1000	100	20	5	浸漬	SST
3	400	20	30	3	浸漬	CCT
4	600	35	33	3	スプレー	CCT

[0026] The cross cut was put into chromate treatment, an under coat, and the paint components that gave finishing after surface control, the salt spray test (henceforth SST) or the combined cycle trial (henceforth CCT) was carried out, and corrosion resistance was evaluated. It is 90 cycle repeat ***** about the cycle which a salt spray test sprays the salt water which has 5% of concentration on 720 hours and components, and performs it here, and 1.5 hours makes dry a combined cycle trial at the cycle which sprays 50-degree C salt water for 30 minutes, and 80 degrees C.

[0027] Every one piece each was prepared in the examples 1–3, and it prepared ten paint components at a time respectively in the example 4 as a sample of the example of this invention, and the example of a comparison. In addition, the salt spray test or the combined cycle trial was performed until the clear difference appeared in the corrosion resistance of the paint components of the example of this invention, and the example of a comparison. Corrosion resistance evaluated by the cross-cut section by performing a tape friction test after the salt spray test or the combined cycle trial. A test method follows JIS.

[0028] Moreover, as shown in a table 2, the paint article of the example 1 of this invention in an example 1 was the adhesion of the paint even with after [good] a corrosion resistance test, without a tape friction test also exfoliating. On the other hand, it was a tape friction test, the part which exfoliates all over the contact section of a tape had the paint article (conventional paint article) of the example 1 of a comparison, and its adhesion after a corrosion resistance test was not good.

[0029]

[A table 2]

試 料	本表面調整	加メート処理、 下塗り、上塗り	テープ 剥離試験後の外観
本発明例1	有り	有り	優:剥離無し
比較例1	無し	有り	劣:クロスハットより3mm以上の剥離

[0030] And as shown in a table 3, the paint article of the example 2 of this invention in an example 2 was the adhesion of the paint even with after [good] a corrosion resistance test,

without a tape friction test also exfoliating remarkably. On the other hand, the paint article of the example 2 of a comparison is the conventional paint article, and performs only chromate treatment from on aluminum die-casting components. In this example 2 of a comparison, there was a part which exfoliates all over the contact section of a tape by the tape friction test, and the adhesion after a corrosion resistance test was bad.

[0031]

[A table 3]

試料	本表面調整	クロム処理、 下塗り、上塗り	テープ剥離試験後の外観
本発明例2	有り	有り	良:クロスカットより3mm以内の剥離
比較例2	無し	有り	劣:クロスカットより3mm以上の剥離

[0032] Furthermore, although bulging of a remarkable paint film was not produced in the paint article of the example 3 of this invention at the cross-cut section as shown in a table 4, the paint article of the example 3 of a comparison had produced big bulging in the cross-cut section.

[0033]

[A table 4]

試料	本表面調整	クロム処理、 下塗り、上塗り	クロスカット部の外観
本発明例3	有り	有り	良:クロスカットより3mm以内の剥離
比較例3	無し	有り	劣:クロスカットより3mm以上の剥離

[0034] A large number [the paint article of the example 4 of a comparison / what produces bulging all over components, or the thing which produces bulging greatly in the placing section of a pin] although bulging of a remarkable paint film was not produced in the paint article of the example 4 of this invention as shown in a table 5. Corrosion resistance assessment was performed by appearance assessment in the cross-cut section.

[0035]

[A table 5]

試料	本表面調整	クロム処理、 下塗り、上塗り	クロスカット部の外観
本発明例4	有り	有り	優:主にクロスカットより3mm以内の膨れ
比較例4	無し	有り	劣:クロスカットより3mm以上での膨れ多数

[0036] the purification phosphoric acid of marketing as an example 5 of [example 5] this invention, and a hydrogen peroxide -- each -- the surface control liquid which carries out 35 g/l content 600 g/l -- preparing -- this adjustment liquid -- an aluminum plate -- that weight -- 1wt% -- surface control was carried out until it decreased. The photograph which observed the front face 3 of the aluminum plate 1 after surface control in SEM to drawing 1 is shown. As shown in drawing 1, in this front face 3, it turns out that the irregularity 5 of submicron order is mostly formed in homogeneity. Moreover, pad resin 7 is formed in the upper part of a front face 3, light reflects the part of the shape of a white layer of a front face 3 which is immediately visible to the lower part, it is reflected, and the aluminum plate 1 exists actually. the drug solution which carries out 35 g/l content of a sulfuric acid and the hydrogen peroxide 300 g/l as an example 5 of a comparison, respectively -- an aluminum plate -- the weight -- 1wt% -- surface control was carried out until it decreased. Although the front face 13 of the aluminum plate 11 after surface control was observed in SEM as shown in drawing 2, submicron irregularity 5 like the example 5 of this invention shown in drawing 1 was not seen. And as shown in drawing 3, when surface control was not performed to an aluminum plate 21, the front face 23 was formed almost evenly.

[0037] [Example 6] Although only the thing in which the compound coat of a phosphoric acid system coat and a chromate film was formed, the thing in which only the chromate film was

formed, and the phosphoric acid system coat were formed on the surface of components as further shown in a table 6 and a table 7 using the tiller handle which are the components of an outboard motor, the corrosion resistance test was performed about three kinds. In addition, chromate treatment was performed by making components immersed into processing liquid.

[0038]

[A table 6]

塩水噴霧試験(塩水濃度5%)

塩水噴霧試験時間 720Hr

No.	皮 膜 種 類	評 価	備 考
1	りん酸系皮膜+クロメート皮膜	◎	本発明例
2	クロメート皮膜	△	比較例(従来例)
3	りん酸系皮膜	×	比較例(従来例)

※評価基準(錆具合を目視で観察) 優 ◎ > ○ > △ > × 劣

[0039]

[A table 7]

複合サイクル試験(塩水噴霧、乾燥、サイクル)

複合サイクル試験 90サイクル

No.	皮 膜 種 類	評 価	備 考
1	りん酸系皮膜+クロメート皮膜	◎	本発明例
2	クロメート皮膜	○	比較例(従来例)
3	りん酸系皮膜	△	比較例(従来例)

※評価基準(錆具合を目視で観察) 優 ◎ > ○ > △ > × 劣

[0040] As shown in these tables, the case of corrosion resistance of the compound coat of the phosphoric-acid system coat and chromate film which are the example 6 of this invention was the best. In addition, the above assessment was collectively shown in a table 8. When it saw synthetically from corrosion resistance and a cost side so that clearly from this table 8, it has checked that the direction of the compound coat concerning this invention was excellent.

[0041]

[A table 8]

アルミ素材の耐食性を有する皮膜の比較表

処理方法	本発明例	比較例(従来例)	
	りん酸過酸化水素処理 +クロメート処理	加メート処理	りん酸過酸化 水素処理
耐食性評価	◎	△	△
コスト評価	◎	○	○
総合評価	◎	△	△

※評価基準 良い ◎ > ○ > △ > × 悪い

[0042] Next, the gestalt of operation of the 2nd of this invention is explained, referring to a drawing. Drug solution concentration explained with the gestalt of the 1st operation of the above was made into the phosphoric acid concentration 300 - 1200 g/l, and the hydrogen-peroxide concentration 1 - 100 g/l. According to this approach, amount of etching for corrosion-resistant improvement with the processing time sufficient in 1 - 5 minutes and a short time was securable also at the room temperature (20 degrees C or more, preferably 25-35 degrees C) with the comparatively low temperature of processing liquid. However, with aluminum die-casting components, as for the approach of carrying out surface control with this phosphoric acid and a hydrogen-peroxide solution, the raw material made of cast iron might be cast, that iron material dissolved with processing liquid, and the problem that a drug solution was consumed vainly had produced it. Then, the conditions into which aluminum melts into preferentially and iron cannot melt easily needed to be set up, and the phosphoric acid which is a processing liquid component, the aluminum of a hydrogen peroxide, and iron solubility were investigated in the detail. In addition, peroxidation **** reacts with the hydrogen generated when a metal reacts with phosphoric acid, serves as harmless water, and has the effectiveness over the environmental side on production control.

[0043] The corrosion resistance of the paint component was checked by carrying out surface

preparation of the aluminum components with which the conditions which can control consumption of the hydrogen peroxide by iron, such as cast iron, were examined at various processing liquid type, concentration, and temperature, and iron was cast below at [the example 7]. In this example, phosphoric acid, and 35% hydrogen peroxide and ion exchange water were mixed 85%, and the whole was set to 120ml. Temperature predetermined [after churning] was set as about 30 degrees C, and the sample was immersed in processing liquid. 14g of logging articles of the plate geometry component of aluminum die-casting about 40g, and the product made of cast iron was used for the sample. Each sample was used having dried after cleaning. Immersion time amount to the inside of a drug solution was set as for about 3 minutes, and the amount of dissolutions was measured by measuring the weight of a sample after desiccation. Drawing 4 shows the result of having measured the amount of dissolutions of the aluminum die casting to the concentration of phosphoric acid and a hydrogen peroxide. On the left of an axis of ordinate, the concentration of a hydrogen peroxide is shown in a weight difference and the right, and phosphoric acid concentration is shown on an axis of abscissa. The amount of dissolutions of aluminum increased with the increment in phosphoric acid and hydrogen-peroxide concentration. Moreover, the amount of dissolutions of aluminum showed the inclination of an increment to the increment in the hydrogen-peroxide concentration in each phosphoric acid concentration. Therefore, the one where phosphoric acid concentration is higher is good for raising the amount of dissolutions of aluminum (rate).

[0044] On the other hand, drawing 5 shows the result of having measured the amount of dissolutions of cast iron to the concentration of phosphoric acid and a hydrogen peroxide. The content of an axis of ordinate and the axis of abscissa is the same as drawing 4. It turned out that cast iron components have the range which is easy to melt with the concentration of phosphoric acid, and the range which is hard to solve under the situation that a hydrogen peroxide contains. That is, when phosphoric acid was high concentration (600 or more g/l of 85% phosphoric acid), even if hydrogen-peroxide concentration changed, the amount of dissolutions became low almost fixed. Although the concentration of the hydrogen peroxide in a drug solution tends to change, since the amount of dissolutions of iron material cannot change easily, with a high-concentration phosphoric acid solution, it tends to control a process. Moreover, a hydrogen peroxide reacts with the hydrogen generated when a metal reacts with phosphoric acid, and the role used as harmless water is played.

[0045] Furthermore, when processing temperature was made into 40 degrees C, aluminum 0.041g and 0.071g of iron were dissolved 85% by 94g of phosphoric acid, and 7g concentration of 35% hydrogen peroxides, and the amount of dissolutions of aluminum was dramatically high as compared with iron. Chromate treatment (processing which forms a chromium coat in an aluminum front face with the drug solution which contains a chromic acid and a fluoride in a principal component, and contains the aqueous acids of PHs 1.8-3.8 in it) was performed after this surface control. Then, it painted and the salt spray test estimated corrosion resistance. The corrosion resistance of the aluminum paint components by which surface control was carried out was good satisfactory also in 720 hours at 600g of phosphoric acid, and 1 or more. And chromate treatment etc. is performed after surface treatment like the gestalt of the above-mentioned implementation. Thus, as a result of examining many things, how the natural oxidation coat and segregation object on the front face of casting are moreover removable in homogeneity at low temperature in a short time was invented by setting up the concentration of phosphoric acid and a hydrogen-peroxide solution comparatively highly.

[0046] As mentioned above, of course based on the technical thought of this invention, various deformation and modification are possible for this invention, although the gestalt of operation of this invention was explained, without being limited to this. For example, although it was made to contact the surface treatment liquid 600 containing phosphoric acid - 1200 g/l on the front face of the processed material containing aluminum die casting and iron with the gestalt of implementation of the above 2nd, if it is the metal with which the dissolution is controlled by the surface treatment liquid 600 containing phosphoric acid - 1200 g/l like iron, it is possible to apply also to the processed material containing such other metals.

[0047]

[Effect of the Invention] According to this invention, since the irregularity of submicron order arises while the segregation object and natural oxidation coat which are easy to corrode are removed, the front face of the aluminum base material with which the acid which does not get 300 to 1200 g/l suppressed and carried out surface control of the consumption of a hydrogen peroxide can raise the adhesion of a clo mate, paint, an anodic oxide film, etc. Therefore, the compound coat which has high corrosion resistance can generate, and the corrosion resistance of an aluminum base material can be raised. Moreover, in order that the acid which does not get 600 to 1200 g/l may suppress iron etching, consumption by consumption of the hydrogen peroxide accompanying the dissolution and the catalysis of iron ion decreases. And it is removed promptly, and also the irregularity of submicron order can produce the segregation object and natural oxidation object coat which are easy to corrode, and the front face of the aluminum which carried out surface treatment can raise the adhesion of a clo mate, paint, an anodic oxide film, etc., and can raise the corrosion resistance of the base material of aluminum.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the SEM photograph in which the aluminum plate of the example 5 of this invention in an example 5 is shown.

[Drawing 2] It is the SEM photograph in which the aluminum plate of the example 5 of a comparison in an example 5 is shown.

[Drawing 3] It is the SEM photograph in which the unsettled aluminum plate in an example 5 is shown.

[Drawing 4] It is a graph showing the result of having measured the amount of dissolutions of aluminum die casting in an example 7 to the concentration of phosphoric acid and a hydrogen peroxide.

[Drawing 5] It is a graph showing the result of having measured the amount of dissolutions of the cast iron in an example 7 to the concentration of phosphoric acid and a hydrogen peroxide.

[Description of Notations]

1, 11, 21 Aluminum plate

3, 13, 23 Front face

5 Irregularity

[Translation done.]

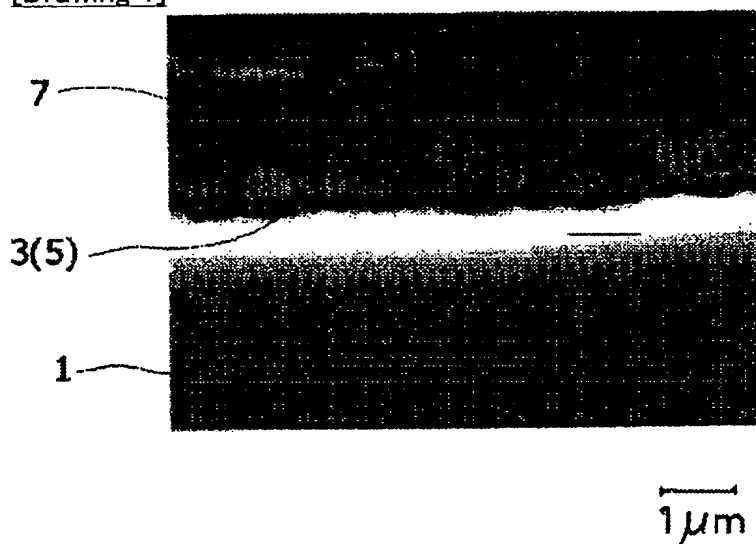
*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

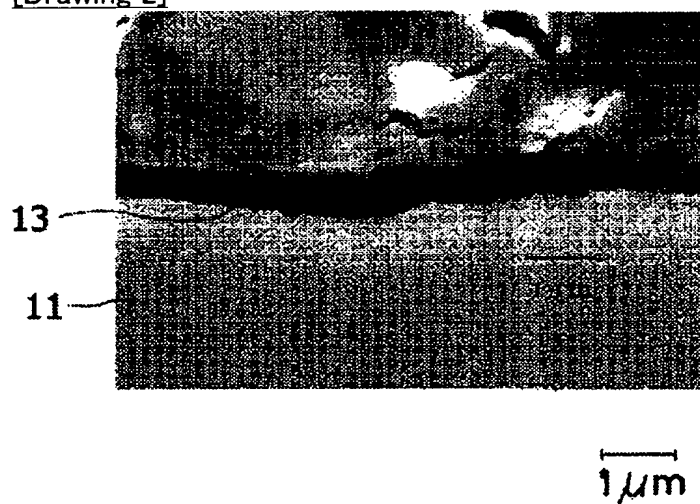
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 5]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-171774
(P2003-171774A)

(43) 公開日 平成15年6月20日 (2003.6.20)

(51) Int.Cl.⁷

C 2 3 C 22/07
22/83

識別記号

F I

C 2 3 C 22/07
22/83

データベース* (参考)

4 K 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-282519 (P2002-282519)

(22) 出願日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(31) 優先権主張番号 特願2001-298931 (P2001-298931)

(32) 優先日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002082

スズキ株式会社

静岡県浜松市高塚町300番地

(72) 発明者 村上 春彦

静岡県浜松市高塚町300番地 スズキ株式
会社内

(72) 発明者 玉巻 宏章

静岡県浜松市高塚町300番地 スズキ株式
会社内

(74) 代理人 100099623

弁理士 奥山 尚一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム基材及びその表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 りん酸を含む処理液を用いて、クロメート皮膜又は陽極酸化皮膜の生成を妨げる自然酸化皮膜やシリコン等の偏析物を除去するアルミニウム基材及びその表面処理方法を提供する。

【解決手段】 300~1200g/lのりん酸を含み、その温度が20~60℃である表面処理液を、アルミニウムを含む被処理物1の表面3に接触させることにより、該表面3の酸化皮膜及び偏析物を除去して表面3に凹凸を形成すると共に、前記表面3にりん酸系皮膜を形成する表面処理方法、及び、この方法によって作製されたアルミニウム基材である。



1 μm

【特許請求の範囲】

【請求項1】 300～1200g/lのりん酸を含む表面処理液を、アルミニウムを含む被処理物の表面に接触させることにより、該表面の酸化皮膜及び偏析物を除去して表面に凹凸を形成すると共に、前記表面にりん酸系皮膜を形成することを特徴とするアルミニウム基材の表面処理方法。

【請求項2】 600～1200g/lのりん酸を含む表面処理液を、アルミニウムとアルミニウム以外の金属を含む被処理物の表面に接触させることにより、該表面の酸化皮膜及び偏析物を除去して表面に凹凸を形成すると共に前記アルミニウム以外の金属の溶解を抑制し、前記表面にりん酸系皮膜を形成することを特徴とするアルミニウム基材の表面処理方法。

【請求項3】 前記表面処理液が、更に1～100g/lの過酸化水素を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載のアルミニウム基材の表面処理方法。

【請求項4】 前記りん酸系皮膜を形成したのちに、前記被処理物にクロメート処理を施すことによって、前記りん酸皮膜の表面にクロメート皮膜を形成することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のアルミニウム基材の表面処理方法。

【請求項5】 前記被処理物が、アルミニウム部材、アルミニウム合金部材、アルミニウム鋳造部材、又はアルミニウムダイカスト部材のいずれかであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のアルミニウム基材の表面処理方法。

【請求項6】 アルミニウムを含む被処理物本体と、該被処理物本体の表面に形成されたりん酸系皮膜と、該りん酸系皮膜の表面に形成されたクロメート皮膜とを備えたことを特徴とするアルミニウム基材。

【請求項7】 前記りん酸系皮膜は、前記請求項1～3のいずれかに記載された方法によって形成し、前記クロメート皮膜は、前記請求項4に記載された方法によって形成したことを特徴とする請求項6に記載のアルミニウム基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、りん酸を含む表面処理液を用いたアルミニウム部材又はアルミニウム合金部材（以下、アルミニウム部材等という。）の表面処理に関する。更に詳しくは、アルミニウム部材等の耐食性をより向上させるために、りん酸系処理液による表面処理をクロメート処理又は陽極酸化処理の前に施す前処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アルミニウムは、白さびなどが発生しやすく耐食性が比較的低い材料であるため、耐食性を向上させるために表面処理を施す必要がある。このアルミニウムの表面処理として、陽極酸化処理やクロメート処理

が一般的に行われている。

【0003】これらのうち、陽極酸化処理は耐食性に優れているものの、コストが高いという短所がある。一方、クロメート処理はコストが安価で、大量生産に向いているが、耐食性がやや安定しないなどの問題がある。従って、アルミニウムの場合は、通常、クロメート処理を行って厚みが0.1μmであるクロム酸皮膜を被処理物の表面に形成したのち、その表面上に塗装を施している。

【0004】また、従来から、高い耐食性が求められるアルミニウム合金部品、例えばアルミダイカスト製の船外機塗装部品には、クロメート処理の一種であるアロジン処理が施されている。このアロジン処理は、主成分にクロム酸及びフッ化物を含有したpH1.8～3.8の酸性水溶液を用いる処理である。

【0005】アルミニウムは、通常その表面に自然酸化皮膜やシリコン等の偏析物が形成されやすい。例えば、アルミニウムを鋳造する場合は、鋳造時にアルミニウム溶湯が型の中で冷却され、表面にアルミニウム以外のCu、Fe、Zn、Ni成分が偏析するため、塗膜密着性と共に耐食性が問題となる。特に、ダイカスト部品はアルミニウム以外の成分含有率が高く、冷却速度が高いため偏析が起こりやすい。そのため、アルミニウムダイカストの表面に自然酸化皮膜や偏析物（シリコン等）があると、クロメート皮膜や陽極酸化皮膜が形成しにくい。アルミニウム鋳造品及びアルミニウムダイカスト塗装部品の耐食性が安定しないおそれがある。

【0006】この耐食性の対応策としてベルト研磨、バレル研磨、ブラスト等の機械的方法や電解研磨が行われているが、これらの電氣的及び機械的方法は大量処理に不向きで、複雑な部品形状や薄板に対して適用が困難であった。一方、複雑な部品形状や薄板に対して適用できる、薬液を使用した化学的方法があるが、一般的に偏析の少ないアルミニウム展伸材を被処理物とし、主に密着性が改善されていた。

【0007】そこで、アルミニウム部材又はアルミニウム合金部材表面の自然酸化皮膜や偏析物を取り除くため、りん酸、硫酸、硝酸等の酸を一種又は数種類を含有したものに酸化剤の過酸化水素等を加えた薬液が用いられている。りん酸と過酸化水素水を含む処理液をアルミニウムの溶解に適用している技術が、特開昭52-86937号公報、特公平7-122152号公報に開示されている。しかし、これらの公報には、アルミニウム部材等の表面に複合皮膜を形成する技術は開示されていない。さらに、表面調整が行われるアルミダイカスト等では、鉄材が鋳込まれることがあり、このようなりん酸と過酸化水素溶液により表面調整する方法では、鉄材が処理液により溶解し、処理液が無駄に消費されるという問題が生じていた。一方、処理液中に溶け込んだ鉄イオンは放置される間、銅イオンと同様に処理液中の過酸化水

素を消費してしまうことが分かった。

【0008】

【特許文献1】特開昭52-86937号公報（第3頁右欄上段）

【特許文献2】特公平7-122152号公報（請求項1～請求項3）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記課題を解決し、りん酸を含む処理液を用いて、クロメート皮膜又は陽極酸化皮膜の生成を妨げる自然酸化皮膜やシリコン等の偏析物を除去することにより、クロメート皮膜又は陽極酸化皮膜を形成し易くして、クロメート皮膜等の本来の耐食性を向上させるアルミニウム基材及びその表面処理方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、前記課題を解決し、アルミダイカスト部品に多く見られるように鉄材を含むアルミニウムの表面処理に対して、処理液を無駄に浪費することなく、自然酸化皮膜やシリコン等の偏析物を除去するとともに、クロメート皮膜又は陽極酸化皮膜を形成し易くして、クロメート皮膜等の本来の耐食性を向上させるアルミニウム基材及びその表面処理方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係るアルミニウム基材の表面処理方法は、前記目的を達成するため、300～1200g/lのりん酸を含む表面処理液を、アルミニウムを含む被処理物の表面に接触させることにより、該表面の酸化皮膜及び偏析物を除去して表面に凹凸を形成すると共に、前記表面にりん酸系皮膜を形成する方法である。また、本発明に係るアルミニウム基材の表面処理方法は、前記目的を達成するために、600～1200g/lのりん酸を含む表面処理液を、アルミニウムとアルミニウム以外の金属を含む被処理物の表面に接触させることにより、該表面の酸化皮膜及び偏析物を除去して表面に凹凸を形成すると共に前記アルミニウム以外の金属の溶解を抑制し、前記表面にりん酸系皮膜を形成する方法である。アルミニウムは、りん酸濃度と過酸化水素濃度の増加と共に、溶解（エッチング）速度が増加する。特に、りん酸濃度の溶解速度に対する影響が高いことにより、りん酸濃度の高い範囲では、アルミニウムを効率的に溶解することができる。鉄もりん酸濃度と過酸化水素濃度の増加と共に溶解速度が増加する傾向にあるが、高濃度領域では溶解量は急減する。このりん酸の高濃度範囲では、アルミニウムの溶解速度が鉄に対して一段と高くなる。鉄の溶け込みが減り、不必要な処理液消費が抑えられる。このように、アルミニウムの溶解速度が高い濃度範囲を特定し、しかも、鉄の溶解速度が低い処理液濃度を求め、アルミニウムが鉄に対して優先的に溶解する処理液濃度とすることで問題解決を図った。また、本発明に係るアルミニウム基材の表面処理方法の一態様では、前記表面処理液として、1～100g

／lの過酸化水素を更に含むものを用いてもよい。

【0011】前述した特開昭52-86937号公報、特公平7-122152号公報に開示された表面処理技術では、りん酸及び過酸化水素溶液を用いてアルミニウム部材をエッチングしているが、何れの実施例も比較的薬液濃度が低いため、処理温度を高く設定する必要がある。しかし、アルミニウムダイカストなどの casting 部品では処理温度を高くすると偏析物を均一に取り除きにくく耐食性が安定しないという問題がある。また、処理液温度が高いと、その熱や溶存金属イオン等による金属エッチングに寄与しない過酸化水素の消耗が多くなるという問題がある。従って、本発明によれば、処理液濃度を比較的高く設定することにより、低温でしかも、1～5分間という短い時間で被処理物表面の自然酸化皮膜や偏析物を均一に除去することができる。また、本発明の処理は低温で行うため、処理液の劣化を起こしにくく、設備の資材コストも安価になり、ライン管理もし易くなるという効果がある。また、前記表面処理液の温度は、特に限定されないが、例えば20～60℃の範囲で処理を行うことができる。なお、前記表面処理液中には、必要に応じて、添加剤、例えば界面活性剤、硫酸、塩酸、ふっ酸等を適量添加するようにしてもよい。

【0012】また、本発明に係るアルミニウム基材の表面処理方法の別の態様は、前記りん酸皮膜を形成したのちに、前記被処理物にクロメート処理を施すことにより、前記りん酸皮膜の表面にクロメート皮膜を形成する方法である。

【0013】クロメート皮膜の生成を妨げる自然酸化皮膜や偏析物（シリコン等）が存在する被処理物表面上にクロメート皮膜を形成する場合と、被処理物表面の自然酸化皮膜や偏析物（シリコン等）を除去してりん酸系皮膜を形成した後、該りん酸系皮膜の上にクロメート皮膜を形成することにより、これらのりん酸系皮膜とクロメート皮膜とからなる複合皮膜を被処理物表面に形成する場合とを比較すると、耐食性に関して大きな差異があらわれる。よって、被処理物表面にりん酸系皮膜とクロメート皮膜とを複合的に形成させることにより、従来より大幅に耐食性を向上させることができる。なお、前記クロメート処理の代わりに、陽極酸化処理を施すようにしても良い。この場合も、りん酸系皮膜の上に陽極酸化皮膜が形成されるため、りん酸系皮膜と陽極酸化皮膜とを複合的に形成させることにより、従来より大幅に耐食性を向上させることができる。

【0014】さらに、本発明に係るアルミニウム基材の表面処理方法の更に別の態様は、前記被処理物が、アルミニウム部材、アルミニウム合金部材、アルミニウム casting 部材、又はアルミニウムダイカスト部材のいずれかである方法である。被処理物としては、アルミニウム成分を含む金属を広く用いることができる。例えば純アルミニウム部材や、鉄、亜鉛、マンガンなどの金属を含むア

ルミニウム合金部材、及び、アルミニウムダイカスト部材（ADC10～12）等の被処理物にも処理を施すことができる。また、腐食に最も有害な影響を及ぼす成分の一つであるCuを含むことが多いアルミ鋳物部品にも好適に用いることができる。

【0015】そして、本発明に係るアルミニウム基材は、アルミニウムを含む被処理物本体と、該被処理物本体の表面に形成されたりん酸皮膜と、該りん酸皮膜の表面に形成されたクロメート皮膜とを備えている。被処理物表面にりん酸系皮膜とクロメート皮膜とを複合的に形成させることにより、従来より大幅にアルミニウム基材の耐食性を向上させることができる。さらに、前記クロメート皮膜の上に、プライマー層などの下塗り層や上塗り層を適宜形成してもよい。また、前記クロメート皮膜の代わりに、陽極酸化皮膜を形成し、該陽極酸化皮膜の上から下塗り層や上塗り層を適宜形成してもよい。そして、前記りん酸皮膜は、前述した処理方法（300～1200 g/lのりん酸を含む表面処理液を、アルミニウムを含む被処理物の表面に接触させる方法）によって形成することができる。また、クロメート皮膜についても、前述の方法によって形成することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の第1の実施の形態に係るアルミニウム基材の表面処理方法について、詳細に説明する。なお、以下においては、表面処理方法の一実施の形態として、アルミニウムダイカスト部材の表面にりん酸系皮膜を生成させたのち、該りん酸系皮膜の表面にクロメート皮膜を形成させる処理方法について説明するが、本願はこれに限定されるものではない。

【0017】「表面処理工程の概要」まず、アルミニウム成分を含有する被処理物の表面に、りん酸を含むりん酸系処理液を接触させたのち、必要に応じて乾燥させる。この接触の方法は、表面処理液中に被処理物を浸漬させても良く、また、スプレー等で表面処理液を被処理物に噴霧してもよい。

【0018】このりん酸系処理液を用いた表面処理を行うと、被処理物の表面に適度な大きさの凹凸（サブミクロンオーダーの凹凸）が形成され、アンカー効果により塗装の密着性が向上するので、塗装品の耐食性が向上する。また、りん酸系処理液を接触させると、被処理物表面に形成された酸化皮膜や偏析物を除去すると共に、被処理物表面にりん酸系皮膜が形成されるため、表面が活性化されてクロメート皮膜や陽極酸化皮膜が付着しやすくなる。なお、被処理物表面の凹凸はサブミクロンオーダーでありクロメート皮膜の形成に障害とならないことが望ましい。

【0019】次いで、前記りん酸系皮膜の上からクロメート処理や陽極酸化処理を施してクロメート皮膜又は陽極酸化皮膜を形成する。さらに、必要に応じて、このクロメート皮膜の上から下塗り層であるプライマー層を形

成したり、該プライマー層の上から上塗り層を形成することができる。なお、クロメート皮膜の好ましい膜厚の範囲は、0.1～10 μm であり、陽極酸化皮膜の好ましい膜厚の範囲は、1～50 μm である。

【0020】[処理条件]前記りん酸系処理液を被処理物に接触させる処理条件を簡単に説明する。りん酸系処理液は、300～1200 g/lのりん酸を含む組成を有するものであり、処理液温度は20～60℃で、1～150分間の時間、浸漬等の手段によって被処理物に接触させる。

【0021】前記りん酸濃度は、好ましくは400～800 g/lであり、必要に応じて1～100 g/lの過酸化水素を添加してもよい。この過酸化水素濃度は、好ましくは20～50 g/lである。また、処理液温度は、好ましくは20～60℃であり、更に好ましくは25～50℃である。さらに、処理時間は、好ましくは1～5分間である。なお、過酸化水素は40℃以上の熱や金属イオンに対して不安定で金属の表面処理を連続して行うためには過酸化水素の消費量の大きいことが障害となっている。よって、表面処理液に過酸化水素を含む場合は、処理温度は、25～40℃とする。

【0022】[りん酸系皮膜]前述したように、被処理物の表面に析出している鉄、亜鉛、マンガン等の金属とりん酸系処理液を接触することにより、クロメート処理や陽極酸化処理を行う前段階において、耐食性を有するりん酸系皮膜を生成させることができる。このりん酸系皮膜は、りん酸鉄、りん酸亜鉛、りん酸マンガン等から構成されており、りん酸系皮膜の膜厚は、0.05～10 μm であり、好ましくは、0.1～5 μm である。

【0023】[表面処理液]りん酸を300～1200 g/lと多量に加えた表面処理液を、比較的低い温度、例えば室温程度において表面処理を行うと、調整時間が1～5分と短時間で耐食性向上に十分なエッチング量を確保できる。また、表面処理液中に過酸化水素を含む場合は、該過酸化水素の消費も抑制できることを見出した。このとき過酸化水素の濃度は1～100 g/lあれば十分なエッチング量を確保できる。しかし、過酸化水素の自然消耗が抑制できているので、過酸化水素の補充回数を減らすために過酸化水素を薬液中に30～80 g/lとすることが好ましい。

【0024】以下に、実施例を通じて本発明を具体的に説明する。

【実施例1～4】市販の精製りん酸、過酸化水素がそれぞれ表1のように含まれる表面調整液を調合して20～33℃とし、船外機用アルミダイカスト部品（材質ADC12）を3～5分間、調整液に浸漬又は調整液をスプレーすることにより表面処理を行った。

【0025】

【表1】

実施例	りん酸 g/L	過酸化水素 g/L	調整液温度 (°C)	時 間 (min)	調整方法	耐食性試験
1	600	35	25	3	浸漬	SST
2	1000	100	20	5	浸漬	SST
3	400	20	30	3	浸漬	CCT
4	600	35	33	3	スプレー	CCT

【0026】表面調整後、クロメート処理、下塗り、上塗りを施した塗装部品にクロスカットを入れ、塩水噴霧試験（以下、SSTという）、又は複合サイクル試験（以下、CCTという）を実施し耐食性を評価した。ここで、塩水噴霧試験は、5%の濃度を有する塩水を720時間の間、部品に噴霧して行い、また、複合サイクル試験は、50℃の塩水を30分間噴霧するサイクルと、80℃で1.5時間の間乾燥させるサイクルとを90サイクル繰り返して行った。

【0027】実施例1～3では本発明例と比較例の試料として塗装部品を各1個づつ、実施例4では各々10個づつ用意した。なお、塩水噴霧試験、又は複合サイクル

試験は、本発明例と比較例の塗装部品の耐食性に明確な差異が出るまで行った。耐食性は、塩水噴霧試験、又は複合サイクル試験後にクロスカット部でテープ剥離試験を行い評価した。試験方法はJISに従ったものである。

【0028】また、表2に示すように、実施例1における本発明例1の塗装品はテープ剥離試験でも剥離することなく、耐食性試験後も良好な塗装の密着性であった。一方、比較例1の塗装品（従来塗装品）はテープ剥離試験で、テープの接触部全面で剥離する部分があり耐食性試験後の密着性が良好でなかった。

【0029】

【表2】

試 料	本表面調整	クロメート処理、 下塗り、上塗り	テープ剥離試験後の外観
本発明例1	有り	有り	優：剥離無し
比較例1	無し	有り	劣：クロスカットより3mm以上の剥離

【0030】そして、表3に示すように、実施例2における本発明例2の塗装品はテープ剥離試験でも著しく剥離することなく、耐食性試験後も良好な塗装の密着性であった。一方、比較例2の塗装品は、従来の塗装品であり、アルミニウムダイカスト部品の上からクロメート処

理のみを施したものである。この比較例2では、テープ剥離試験で、テープの接触部全面で剥離する部分があり耐食性試験後の密着性が悪かった。

【0031】

【表3】

試 料	本表面調整	クロメート処理、 下塗り、上塗り	テープ剥離試験後の外観
本発明例2	有り	有り	良：クロスカットより3mm以内の剥離
比較例2	無し	有り	劣：クロスカットより3mm以上の剥離

【0032】さらに、表4に示すように、本発明例3の塗装品にはクロスカット部に著しい塗膜の膨れを生じなかったが、比較例3の塗装品はクロスカット部に大きな

膨れを生じていた。

【0033】

【表4】

試 料	本表面調整	クロメート処理、 下塗り、上塗り	クロスカット部の外観
本発明例3	有り	有り	良：クロスカットより3mm以内の剥離
比較例3	無し	有り	劣：クロスカットより3mm以上の剥離

【0034】表5に示すように、本発明例4の塗装品には著しい塗膜の膨れを生じなかったが、比較例4の塗装品には部品全面に膨れを生じるものやピンの打ち込み部で大きく膨れを生じるものが多数あった。耐食性の評価

はクロスカット部での外観評価にて行った。

【0035】

【表5】

試料	本表面調整	クロム処理、 下塗り、上塗り	クロスカット部の外観
本発明例4	有り	有り	優:主にクロムより3mm以内の膨れ
比較例4	無し	有り	劣:クロムより3mm以上での膨れ多数

【0036】[実施例5]本発明例5として、市販の精製りん酸、過酸化水素を各々600g/l、35g/l含有する表面調整液を調合し、この調整液にてアルミニウム板をその重量が1wt%減少するまで表面調整した。図1に、表面調整後のアルミニウム板1の表面3をSEMにて観察した写真を示す。図1に示すように、この表面3には、サブミクロンオーダーの凹凸5がほぼ均一に形成されていることが判る。また、表面3の上部には埋込み樹脂7が設けられており、表面3のすぐ下部に見える白い層状の部分は、光が反射して写ったものであり、実際にはアルミニウム板1が存在している。比較例5として、硫酸、過酸化水素をそれぞれ300g/l、35g/l含有する薬液にて、アルミニウム板をその重量が1wt%減少するまで表面調整した。図2に示すように、

表面調整後のアルミニウム板11の表面13をSEMにて観察したが、図1に示す本発明例5のようなサブミクロンの凹凸5は見られなかった。そして、図3に示すように、アルミニウム板21に表面調整を施さなかった場合は、表面23はほぼ平坦に形成された。

【0037】[実施例6]さらに、船外機の部品であるティラーハンドルを用い、表6及び表7に示すように、部品の表面に、りん酸系皮膜とクロメート皮膜との複合皮膜を形成したもの、クロメート皮膜のみを形成したもの、りん酸系皮膜のみを形成したものの3種類について耐食性試験を行った。なお、クロメート処理は、処理液中に部品を浸漬させることにより行った。

【0038】

【表6】

塩水噴霧試験(塩水濃度5%)

塩水噴霧試験時間 720hr

No.	皮膜種類	評価	備考
1	りん酸系皮膜+クロメート皮膜	◎	本発明例
2	クロメート皮膜	△	比較例(従来例)
3	りん酸系皮膜	×	比較例(従来例)

※評価基準(錆具合を目視で観察) 優 ◎ > ○ > △ > × 劣

【0039】

【表7】

複合サイクル試験(塩水噴霧、乾燥、サイクル)

複合サイクル試験 90サイクル

No.	皮膜種類	評価	備考
1	りん酸系皮膜+クロメート皮膜	◎	本発明例
2	クロメート皮膜	○	比較例(従来例)
3	りん酸系皮膜	△	比較例(従来例)

※評価基準(錆具合を目視で観察) 優 ◎ > ○ > △ > × 劣

【0040】これらの表に示すように、本発明例6であるりん酸系皮膜とクロメート皮膜との複合皮膜の場合が、最も耐食性が良好であった。なお、以上の評価を表8にまとめて示した。この表8から明らかなように、耐

食性、及びコスト面から総合的にみると、本発明に係る複合皮膜の方が優れていることが確認できた。

【0041】

【表8】

アルミ素材の耐食性を有する皮膜の比較表

処理方法	本発明例	比較例(従来例)	
	りん酸過酸化水素処理 +クロメート処理	クロム処理	りん酸過酸化水素処理
耐食性評価	◎	△	△
コスト評価	◎	○	○
総合評価	◎	△	△

※評価基準 よい ◎ > ○ > △ > × 悪い

【0042】次に、本発明の第2の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。上記の第1の実施の形態で説明した薬液濃度は、りん酸濃度300~1200g/l、過酸化水素濃度1~100g/lとした。この方法によれば、処理液の温度が比較的低い室温(20℃以上、好ましくは25~35℃)でも、処理時間が1~5分と短時間で耐食性向上に十分なエッチング量を確認

保できた。しかしながら、このりん酸と過酸化水素溶液により表面調整する方法は、アルミダイカスト部品では、鋳鉄製の素材が錆込まれることがあり、その鉄材は処理液により溶解し、薬液が無駄に消費されるという問題が生じていた。そこで、アルミニウムが優先的に溶解、鉄が溶解にくい条件を設定する必要がある、処理液成分であるりん酸と過酸化水素のアルミニウムと鉄の溶

解度を詳細に調べた。なお、過酸化水素は金属がりん酸と反応することにより発生する水素と反応し無害な水となり、工程管理上の環境面に対する効果を併せ持つ。

【0043】〔実施例7〕以下に、鋳鉄等の鉄による過酸化水素の消耗を抑制できる条件を、種々の処理液種・濃度・温度で検討し、鉄が鋳込まれたアルミニウム部品を表面調整することで、その塗装部品の耐食性を確認した。本実施例では、85%りん酸、35%過酸化水素とイオン交換水を混合して全体を120mlとした。攪拌後所定の温度を約30℃に設定し、試料を処理液に浸漬した。試料にはアルミニウムダイカスト約40gと鋳鉄製の平板形状部品の切り出し品14gを使用した。各試料は脱脂後乾燥して使用した。薬液中への浸漬時間は約3分間とし、乾燥後、試料の重量を測ることで溶解量を測定した。図4は、そのアルミダイカストの溶解量をりん酸と過酸化水素の濃度に対して測定した結果を示す。縦軸の左に重量差、右に過酸化水素の濃度、横軸にりん酸濃度を示す。アルミニウムの溶解量は、りん酸と過酸化水素濃度の増加とともに増加した。また、各りん酸濃度における過酸化水素濃度の増加に対して、アルミニウムの溶解量は増加の傾向を示した。よって、アルミニウムの溶解量（速度）を高めるにはりん酸濃度が高いほうが良い。

【0044】一方、図5は、鋳鉄の溶解量をりん酸と過酸化水素の濃度に対して測定した結果を示す。縦軸及び横軸の内容は、図4と同じである。鋳鉄部品は過酸化水素が含有する状況下で、りん酸の濃度により溶けやすい範囲と解けにくい範囲があることが分かった。即ち、りん酸が高濃度（85%りん酸600g/l以上）の時、過酸化水素濃度が変化しても、溶解量は低くほぼ一定となった。薬液中過酸化水素の濃度は変化し易いが、高濃度のりん酸溶液では鉄材の溶解量は変化しにくい工程管理を行い易い。また、過酸化水素は金属がりん酸と反応することにより発生する水素と反応し、無害な水とする役割を果たす。

【0045】さらに、処理温度を40℃とした場合、85%りん酸94g、35%過酸化水素7g濃度でアルミニウム0.041g、鉄0.071gが溶解され、アルミニウムの溶解量は鉄に比較して非常に高かった。本表面調整の後にクロメート処理（主成分にクロム酸、フッ化物を含有しPH1.8～3.8の酸性水溶液を含む薬液によりアルミニウム表面にクロム被膜を形成する処理）を行った。その後、塗装を行い、塩水噴霧試験により耐食性を評価した。りん酸600g/l以上で、表面調整されたアルミ塗装部品の耐食性は、720時間においても問題なく良好であった。そして、上記実施の形態と同様に、表面処理後にクロメート処理等を行う。このように、種々検討した結果、りん酸と過酸化水素溶液の

濃度を比較的高く設定することにより、低温でしかも短時間で鋳造表面の自然酸化皮膜や偏析物を均一的に除去できる方法を発明した。

【0046】以上、本発明の実施の形態について説明したが、勿論、本発明はこれに限定されることなく本発明の技術的思想に基いて種々の変形及び変更が可能である。例えば、上記第2の実施の形態では、りん酸を含む表面処理液600～1200g/lを、アルミダイカストと鉄を含む被処理物の表面に接触させるようにしたが、鉄と同様に、りん酸を含む表面処理液600～1200g/lにより溶解が抑制される金属であれば、そのような他の金属を含む被処理物にも適用することが可能である。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、300～1200g/lのりん酸が過酸化水素の消費を抑え、表面調整したアルミニウム基材の表面は、腐食しやすい偏析物や自然酸化皮膜が除去されると共に、サブミクロンオーダーの凹凸が生じるため、クロメート、塗装、陽極酸化皮膜などの密着性を向上させることができる。よって、高耐食性を有する複合皮膜が生成し、アルミニウム基材の耐食性を向上させることができる。また、600～1200g/lのりん酸が、鉄のエッチングを抑えるために、その溶解に伴う過酸化水素の消費及び鉄イオンの触媒作用による消耗が少なくなる。そして、表面処理したアルミニウムの表面は、腐食しやすい偏析物や自然酸化物被膜を速やかに除去される他、サブミクロンオーダーの凹凸が生じ、クロメート、塗装、陽極酸化皮膜などの密着性を向上させ、アルミニウムの基材の耐食性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例5における本発明例5のアルミニウム板を示すSEM写真である。

【図2】実施例5における比較例5のアルミニウム板を示すSEM写真である。

【図3】実施例5における未処理のアルミニウム板を示すSEM写真である。

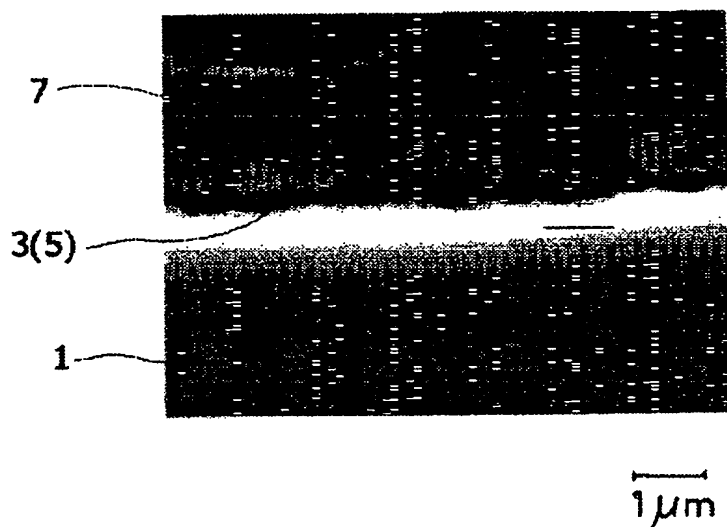
【図4】実施例7におけるアルミダイカストの溶解量を、りん酸と過酸化水素の濃度に対して測定した結果を表すグラフである。

【図5】実施例7における鋳鉄の溶解量を、りん酸と過酸化水素の濃度に対して測定した結果を表すグラフである。

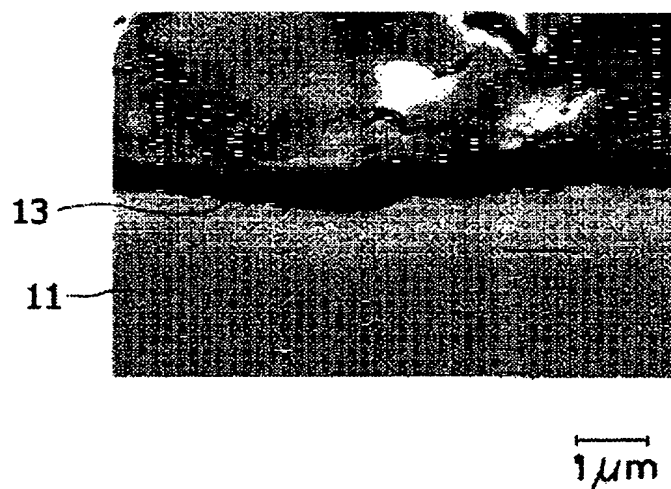
【符号の説明】

- 1, 11, 21 アルミニウム板
- 3, 13, 23 表面
- 5 凹凸

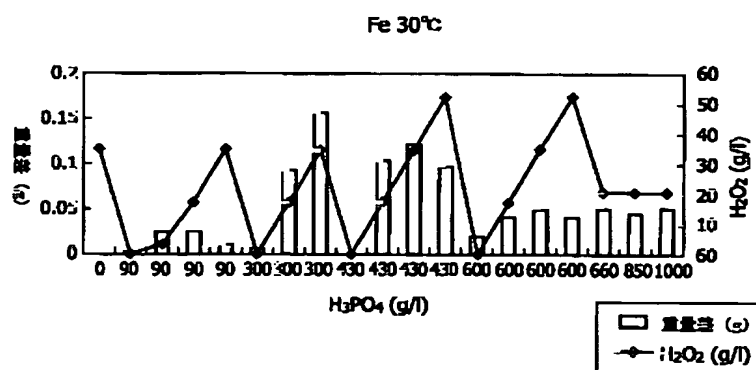
【図1】



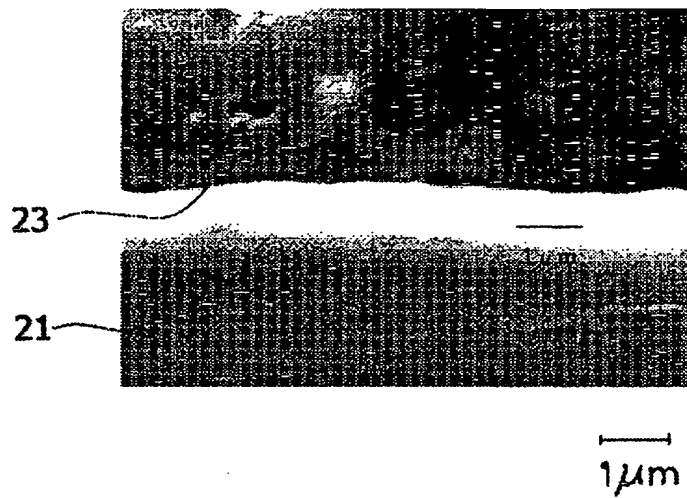
【図2】



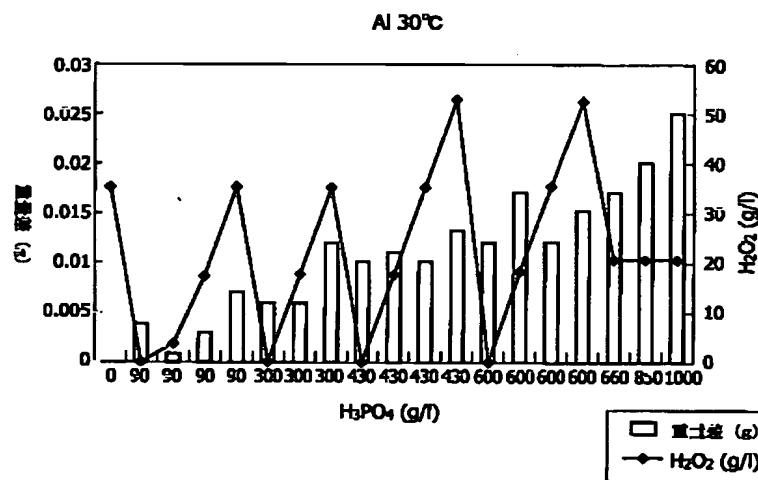
【図5】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 直弘
静岡県浜松市高塚町300番地 スズキ株式
会社内

(72)発明者 河合 眞
静岡県浜松市高塚町300番地 スズキ株式
会社内

Fターム(参考) 4K026 AA09 BA03 BA04 BA05 BA06
BA12 BB06 BB08 CA16 CA18
CA26 CA28 CA33 CA35 DA03
DA06